

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07033756 A**

(43) Date of publication of application: **03.02.95**

(51) Int. Cl

**C07D307/33  
B01J 31/24  
// C07B 61/00**

(21) Application number: **05156708**

(22) Date of filing: **28.06.93**

(71) Applicant: **TOSOH CORP**

(72) Inventor: **KOGA KAZUYA  
SATO AKIRA  
MIYAKE TAKANORI**

**(54) PRODUCTION OF LACTONES**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a method for producing lactones from a saturated or an unsaturated dicarboxylic acid anhydride in high yield under mild conditions.

liquid-phase homogeneous system to produce  $\gamma$ -butyrolactone. In the process, a tertiary alcohol is added to carry out the reaction in the presence of a ruthenium compound and a bis(diarylphosphino)ferrocene.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

**CONSTITUTION:** Maleic anhydride is hydrogenated in a

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-33756

(43)公開日 平成7年(1995)2月3日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 D 307/33  
B 0 1 J 31/24  
// C 0 7 B 61/00

識別記号 庁内整理番号  
X 8017-4G  
3 0 0

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全5頁)

(21)出願番号

特願平5-156708

(22)出願日

平成5年(1993)6月28日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6-7-5

(72)発明者 佐藤 晶

三重県四日市市別名6-7-5

(72)発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名5-4-10

(54)【発明の名称】 ラクトン類を製造する方法

(57)【要約】

【目的】飽和及びまたは不飽和ジカルボン酸無水物を、  
温和な条件下かつ高収率でラクトン類を製造する方法を  
提供する。

【構成】液相均一系で無水マレイン酸を水素化しアーブ  
チロラクトンを製造する際に、ルテニウム化合物及びビ  
ス(ジアリールホスフィノ)フェロセンの存在下、第三  
級アルコールを添加して反応を行う。

I

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合物の存在下、液相均一系で飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、第三級アルコールを添加して水素化することを特徴とするラクトン類の製造方法。

【請求項2】飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物が、コハク酸及び／又はマレイン酸の無水物であり、ラクトン類が $\gamma$ -ブチロラクトンである請求項1に記載のラクトン類の製造方法。

【請求項3】有機ホスフィン化合物が、ビス(ジアリールホスフィノ)フェロセンである請求項1又は2に記載のラクトン類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特に溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物である、 $\gamma$ -ブチロラクトンの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば米国特許3,957,827号にはRuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を触媒として用いて無水コハク酸を水素化する方法が記載されている。また米国特許4,485,246号には、RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を触媒として用い、これに有機アミン化合物を共存させ、反応時間を短縮する技術が記載されている。更に、特開昭64-25771号公報には無水コハク酸の水素化反応でRu(acac)<sub>3</sub>とトリオクチルホスフィンに有機酸を共存させる方法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】液相均一系でルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、比較的温軟な条件下で反応が進行することが知られているが、ルテニウム化合物は触媒活性が低く、反応に長時間を要する欠点がある。また、米国特許4,485,246号に記載の有機アミン化合物を共存させる方法では、RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>から生じる塩酸と有機アミン化合物により塩酸塩が生成し、均一系で反応を行なうことができない。更に特開昭64-25771号公報に記載の、Ru(acac)<sub>3</sub>とトリオクチルホスフィンに有機酸を共存させる方法は、無水マレイン酸を原料にすると著しく收率が低下することが記載されている。

【0005】本発明の目的は、原料として飽和及びまたは不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、比較的温軟な条件下、高活性かつ高收率でラクトン類、特に $\gamma$ -ブチロラクトンを製造する方法を提供することに

ある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために銳意研究を行った結果、ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合物存在下、第3級アルコールを添加することによって水素化活性が向上することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合物の存在下、液相均一系で飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、第三級アルコールを添加して水素化することを特徴とするラクトン類の製造方法に関するものである。以下本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明においては、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を原料として用いる。飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物の種類に特に制限はないが、好適には炭素数が4から10のジカルボン酸の無水物を用いることができる。具体的には無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水メチルコハク酸、無水グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸、無水コハク酸がより好ましく用いられる。また、原料である飽和または不飽和のジカルボン酸無水物は、水素化生成物が同じであるならばどの様な比率で混合されていてもよい。

【0009】本発明では触媒としてルテニウム化合物を用いる。ルテニウム化合物に特に制限はないが、各種のルテニウムの無機化合物、有機化合物あるいは錯体化合物などを用いることができる。具体的には塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の無機酸塩、酢酸ルテニウム等の有機酸塩、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム等のキレート化合物、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、トリカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどの有機ホスフィン錯体化合物などがあげられる。

【0010】さらにクロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム等の有機ホスフィン錯体化合物、テトラカルボニルルテニウム酸二カリウム、ペンタカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ドデカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルルテニウム、テトラカルボニルジヒドリドルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサカルボニルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等のカルボニル錯体化合物等が挙げられる。このルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中の

ルテニウムとして0.00001から100モル、好ましくは0.001から10モルの範囲がよい。

【0011】本発明においては、ルテニウム化合物と共に有機ホスフィン化合物が用いられる。ルテニウム化合物によっては、有機ホスフィン化合物が配位し、ルテニウム錯体を形成するものや、配位子を交換するものがあるが、何等差し支えない。例えば必要に応じて反応液中で所望のルテニウム有機ホスフィン錯体を合成して使用してもよいし、また公知の方法により、あらかじめルテニウム化合物と有機ホスフィン化合物を反応させ、ルテニウム有機ホスフィン錯体を合成して用いてもさしつかえない。もちろん、ルテニウム化合物と有機ホスフィン化合物を単に反応系に共存させるだけでも良いのは言うまでもない。

【0012】本発明で用いられる有機ホスフィン化合物は、分子内にホスフィンが含まれていれば特に制限はなく、各種の脂肪族、芳香族の有機ホスフィン化合物を使用することができる。具体的には、分子内に一つのホスフィンを有する有機モノホスフィンとして、トリ(n-ブチルホスフィン)、トリ(t-ブチルホスフィン)、トリ(n-オクチルホスフィン)、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリ(メトキシトリル)ホスフィン等のトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン等のアルキルアリールホスフィン類が挙げられる。

【0013】また、分子内に二つのホスフィンを有する有機ジホスフィンとして、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、1,1'-ビス(ジトリルホスフィノ)フェロセン等のビスジアリールホスフィノフェロセン類が挙げられる。好ましくは、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンである。これらの有機ホスフィン化合物は一種または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0014】本発明で用いられる有機ホスフィン化合物の使用量はルテニウム触媒1モルに対して、0.1から100モル、好ましくは0.5から50モルの範囲で使用される。0.1モル未満では十分な添加効果が発現されず、100モルを越えると活性が著しく低下するおそれがある。

【0015】また、本発明では反応系に第三級アルコールを添加して反応を行う。第三級アルコールとしては、例えばターシャリーブチルアルコール、ターシャリーアミルアルコール、2-エチル-2-ブタノール、トリエチルカルビノール、1,1-ジメチルベンジルアルコール、ジメチルフェニルカルビノール、ジフェニルメチルカルビノール、トリフェニルカルビノール、3-エチル-5,5-ジメチル3-ヘキサノール等が挙げられる。好まし

くは、ターシャリーブチルアルコール、ターシャリーアミルアルコール、1,1-ジメチルベンジルアルコール、1-メチル-1-フェニルベンジルアルコール、トリエチルカルビノール、トリフェニルカルビノール、3-エチル-5,5-ジメチル-3-ヘキサノールである。

【0016】第三級アルコールの使用量は、飽和及び/又は不飽和カルボン酸の無水物に対して0.05から100モル、好ましくは0.1から50モルの範囲で使用される。

【0017】本発明において用いる溶媒としては基質と反応せず、水素化反応に不活性で、さらに生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、2-ビロリドン、N-メチルビロリドン等のアミド類、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、N,N'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。この溶媒の使用量は、反応温度において原料が溶解する程度であれば、全く限定されない。

【0018】本発明の方法による反応は、加温、水素加压下で実施される。反応方法に特に制限はなく、流通式、回分式または半回分式の反応方法であってもよい。

【0019】反応温度は、通常50~250°C、好ましくは120~230°Cである。温度をこれより高くすると副反応生成物が増加傾向があり、逆に温度をこれより低くすると反応速度の点で不利になる。また、水素の圧力は、通常10~200kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは15~120kg/cm<sup>2</sup>Gが選ばれる。これより高圧では装置上、経済上で不必要であり、これより低圧では反応速度が遅くなり不利になる。

【0020】反応時間は、温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるもので、概してその範囲を決めることが困難であるが、回分式、半回分式においては通常1~30時間、好ましくは1~10時間がよい。反応時間は30時間より長くても構わないが、この範囲内で充分反応は進行する。一方、1時間未満では高い転化率が得られないことがある。また、連続式反応においては、滞留時間は0.1~10時間で良い。

#### 【0021】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0022】実施例1

100mLのステンレス製オートクレーブに、無水マレイン酸0.98g(10mmol)、ジクロロトリス

5

(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 29 mg (0.03 mmol)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 33 mg (0.06 mmol)、ターシャリーピチルアルコール 0.92 g (12.4 mmol)、テトラグライム 10 ml を仕込み、系内を水素で十分置換した後、50 kg/cm<sup>2</sup> G になるように水素を圧入した。加熱攪拌しながら 200°C に昇温し、2 時間水素化反応を行った。

【0023】反応終了後、オートクレープを室温まで冷却し、続いて水素をバージし反応液を取り出した。反応 10 液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水マレイン酸に対し \*

6

\*で、71.8 mol% であった。

【0024】比較例1

ターシャリーピチルアルコールを用いなかった以外は実施例1と同様に反応を行なった。反応液を分析した結果、 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水マレイン酸に対して、49.3 mol% であった。

【0025】実施例2~6

ターシャリーピチルアルコールを種々のアルコールに変えた以外は実施例1と同様の方法で反応及び分析を行った。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

実施例	アルコール	アルコール使用量 g (mmol)	$\gamma$ -ブチロラクトンの収率 (%)
2	Me Me—OH Et	0.94 (10.6)	70.9
3	Me Ph—OH Ph	2.03 (10.2)	62.7
4	Ph Ph—OH Ph	2.61 (10.0)	67.9
5	Et Et—OH Et	1.18 (10.1)	75.2
6	Et Et—OH t-Bu	1.51 (10.5)	78.7

【0027】実施例7~9

ターシャリーピチルアルコールの代わりにターシャリーアミルアルコールを用いて使用量を変えた以外は実施例

1と同様の方法で反応を行った。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

実施例	使用量g (mmol)	γ-ブチロラクトンの収率(%)
7	0.15 (1.7)	63.2
8	0.50 (5.7)	69.8
9	1.89 (21.5)	71.7

## 【0029】実施例10

無水マレイン酸の代わりに無水コハク酸を1.0g (10mmol) 用い、反応温度を180°Cにした以外は実施例2と同様にして反応を行った。反応液を分析した結果、γ-ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、71.7mol%であった。

## \* 【0030】比較例2~6

ターシャリーブチルアルコールを他のアルコール (10mmol) に変えた以外は実施例1と同様の方法で反応を行なった。結果を表3に示す。

\* 【表3】

比較例	アルコール	γ-ブチロラクトンの収率(%)
2	メタノール	5.3
3	エタノール	7.9
4	n-ブタノール	7.2
5	2-ブタノール	36.9
6	シクロヘキサン	33.9

## 【0032】

【発明の効果】本発明によれば、原料として飽和及びまたは不飽和カルボン酸無水物を液相均一系で水素化するにあたり、ルテニウム化合物及び有機ホスフィン化合

物の存在下、反応系に第3級アルコールを添加することにより、高活性かつ高収率でラクトン類を製造することができる。

## 【0033】